Neue Beiträge zur Werner'schen Synthese.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Reallehrer **Michael Rudolf Menz**

aus Mellrichstadt.

AGAD. BIBLIOTEKA

Tag der mündlichen Prüfung: 6. Mai 1910.

BAMBERG.

W. Gärtners Buchdruckerei, Hoflief.

1910.

232

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543504_0140

Meinen lieben Eltern, meiner lieben Braut.

Vorliegende Arbeit wurde grösstenteils im Laboratorium der Real- und Handelsschule Marktbreit a. M. gefertigt. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle Herrn Rektor Köppl für die freundliche Erlaubnis zur Benützung des Laboratoriuminventars besten Dank zu sagen. Herzlichen Dank Herrn Universitätsprofessor Dr. Reitzenstein, Würzburg, für die unterstützenden Ratschläge während der Arbeit.

Theoretischer Teil.

Wohl wenige Körper dürften in der Chemie so mannigfache Wandlungen in den Anschauungen über ihre Zusammensetzung im Laufe der Zeiten durchgemacht haben, als die Metall-Ammoniaksalze und bis zur Stunde sind die Zweifel über die Wesenheit dieser interessanten Salze noch nicht vollständig geschwunden, denn auch Werner's geistvolle Theorie lässt noch mancherlei Einwendungen zu, denen eine gewisse Berechtigung nicht abgesprochen werden kann.

Die Beobachtungen über diese Verbindungen gehen bereits über 100 Jahre zurück und Kopp führt in seiner „Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit" eine Reihe von Namen an, welche sich mit der Untersuchung dieser Körper beschäftigt haben, so Magnus, Gros, Peyrone. Die erste Theorie über die Konstitution dieser Salze gab Berzelius (1841)[1]), der die Metallammoniakverbindungen als gepaarte Verbindungen aus Ammoniak und einem Paarling bestehend erklärte, welcher letzere beim Neutralisieren mit einer Säure nicht abgeschieden wird. Ist diese Paarungstheorie auch schon längst der Vergessenheit zum Opfer gefallen, so hat sie doch sicherlich sehr viel zur Klärung der Platinbasen beigetragen (Blomstrand, Chemie der Jetztzeit. 1869).

J. Reiset[2]) war der erste, der dem Gedanken Ausdruck verlieh, dass die Metallammoniaksalze aufzufassen seien als Ammoniaksalze, in denen der Wasserstoff teilweise durch Metall und teilweise durch Ammonium

---

[1]) Berz. J. B. 21. 108.

[2]) Reiset, Ann. de. Chem. et de Phys. XI. p. 417, LII 262—268.

substituiert sei. Er fand eine kräftige Unterstützung durch A. W. Hofmann (1851). Erst Jörgensen[1]) hat diese Idee sowohl experimentell als logisch widerlegt.

Ein längerer Kampf in den Anschauungen über die Konstitution dieser Salze entbrannte zwischen Weltzien und Claus. Weltzien war ein Verfechter der oben angegebenen Ammoniumtheorie mit etwas modifizierten Anschauungen. Claus[2]) war es, der in seinen Darlegungen auch den Schluss zog, dass die Zahl der in den Körper hineintretenden Ammoniakäquivalente keine zufällige ist, sondern sich nach der Zahl der Wasseräquivalente richtet, die in den Hydraten der Metalloxyde enthalten sind. Seine Formeln waren auch die einzigen, die in der Menge der aufgestellten oft komplizierten und gesuchten Formeln den Anspruch auf Einfachheit und Klarheit machen konnten.

In seinem Werke: „Chemie der Jetztzeit" hat sich mit diesen Salzen Blomstrand sehr eingehend beschäftigt (p. 280 u. ff.) und erkannte in seinen Folgerungen als den besten Ausdruck für die Konstitution der Metallammoniakverbindungen die Annahme von Stickstoffwasserstoffketten in Analogie mit den Kohlenwasserstoffketten, wobei der Stickstoff fünfwertig sein sollte. Sehr unterstützt und gefördert wurden diese Anschauungen durch die Arbeiten von Jörgensen. Er stellte auch Pyridinsalze in ähnlicher Zusammensetzung wie die Metallammoniaksalze dar. Auf Grund der dabei ersichtlichen Übereinstimmung in der Konstitution beider Gruppen widerlegte er, wie bereits oben schon erwähnt wurde, die Ansichten von Reiset und Hofmann. Damit dürfte aber auch dem Standpunkt Reychler's, der die Verbindungen von Silbernitrat und Ammoniak als amidartige Körper erklärte, die von höheren Hydraten der Salpetersäure abstammen, der Boden entzogen sein, denn die Anlagerung von Pyridin und anderer tertiärer Amine wäre dann nicht möglich.

---

[1]) Jörgensen, Z. f. pr. Ch. 33. 489.
[2]) Liebig's Ann. 97. 317.

So erstanden und fielen die Anschauungen in der Zeiten Lauf, eine feste Ansicht über die Zusammensetzung der Körper dieser Art konnte keiner geben, da trat im Jahre 1893 A. Werner [1]) mit seinen scharfsinnigen Theorien auf den Plan.

Von vornherein verwirft er die bisher ebenfalls geltende Einteilung der Metallammoniakverbindungen in beständigere, atomistische und unbeständigere, denen sogenannte Molekularformeln zukommen sollten, und teilt dagegen dieselben in 3 Klassen ein, und zwar zählt er zur ersten jene Verbindungen, welche auf 1 Metallatom 6 Ammoniake enthalten, zur zweiten die, welche auf 1 Metallatom 4 Ammoniake und zur dritten diejenigen, in welchen das Verhältnis von Wasserstoff und Stickstoff nicht mehr dasselbe ist, wie im Ammoniak. Beispiele dieser 3 Gruppen wären:

I. $Co(NH_3)_6Cl_3$; II. $Cu(NH_3)_4(NO_3)_2$; III. H_2N-Hg-Cl.

Aus den Salzen von der allgemeinen Formel $Me(NH_3)_6$ leiten sich durch Ersatz der Ammoniakmoleküle durch andere sich dem Ammoniak gleich verhaltende Moleküle Verbindungen ab, welche neben NH_3 andere gleich wirkende Atomgruppen enthalten, dabei bleibt aber die Gesamtzahl der eintretenden Moleküle immer sechs. Solche Moleküle waren für ihn Wasser, Sulfide, Alkohol etc.

Von Wichtigkeit für die vorliegende Arbeit sind seine Ausführungen über die Fähigkeit des Wassers, Ammoniak in den Metallammoniaksalzen zu ersetzen, wobei er zu dem Schluss gelangt, dass die Fähigkeit der Metallsalze, 6 Wasser bezw. 6 Ammoniak-Moleküle zu binden, die gleiche Ursache haben muss und dem Metallatom innewohnt. Er bringt dabei seine Theorien in räumlicher Gestaltung zur Darstellung, indem er das Metallatom als das Centrum eines Oktaeders vorführt, an den sechs Oktaederecken sitzen die 6 mit demselben verbundenen Moleküle. Wir haben also auf diese Weise

[1]) Zeitschr. f. anorgan. Ch. III. 267.

eine bildliche Darstellung der Begrenzung für die aufnehmbare Zahl von Ammoniak und anderen Molekülen.

Die Frage, wie viele Atome und Radikale können überhaupt mit einem Atom in Bindung treten, sucht Werner mit folgender Darlegung zu klären:

Für ihn ist jedes Atom ein materieller Punkt mit einem bestimmten Volumen, der Raum um dasselbe ist daher begrenzt und so kann in demselben nur eine ganz bestimmte Anzahl von Atomen Platz finden. Die Zahl, welche die Grenze für die Anzahl der aufzunehmenden Atome angibt, heisst Werner die Koordinationszahl und die bei den verschiedenen Elementaratomen auftretende, übereinstimmende Koordinationszahl sagt ihm, dass dieselbe nicht durch die in den Atomen enthaltene Energiemenge bedingt sein könne. Die Koordinationszahl ist daher unabhängig von der Valenzzahl, sie ist nur abhängig von der Grösse des der Atomsphäre direkt benachbarten Raumes.

Reitzenstein[1]) hat sich nun gerade mit dieser Behauptung Werners näher beschäftigt und führt folgendes aus:

Zugegeben, dass die Koordinationszahl unabhängig ist von der Valenzzahl, zugegeben, dass dieselbe abhängig ist von der Grösse des der Atomsphäre direkt benachbarten Raumes, warum finden in diesem Raume bei $Co(NH_3)_6Cl_2$ z. B., unabhängig von der Valenzzahl, die für das Kobaltatom 2 beträgt, 6 Ammoniakgruppen Platz, dagegen nur 4 Pyridingruppen, obwohl dasselbe dem Ammoniak in derartigen Verbindungen gleichgesetzt werden kann. Der Grund hiefür kann doch nur in einer gewissen Energiesumme liegen, die das Metallatom zum Pyridin äussert und diese selbst kann wieder nur bedingt sein durch die Grösse des Pyridinkomplexes dem Ammoniak gegenüber. Zwar nehmen $CdBr_2$ und $CuBr_2$ 6 Moleküle Pyridin auf, während aus den Chloriden nur Dipyridinverbindungen entstehen. Der grosse Unterschied in diesen Koordinationszahlen kann daher

[1]) Zeitschr. f. anorg. Ch., 18. 151—210. 253—304.

nur auf Rechnung der Säurereste zu setzen sein, da doch das Metallatom das gleiche bleibt und deshalb auch die zur Verfügung stehende Raumsphäre unveränderlich ist. Das Metallatom bleibt in allen Fällen derselbe materielle Punkt.

Reitzenstein hat die verschiedensten Metallpyridinsalze dargestellt und dieselben einer kritischen Untersuchung gewürdigt. Die Endergebnisse derselben waren:

Es besteht ein enger Zusammenhang zwischen Ammoniak- und Pyridinverbindungen. Die häufige Wiederkehr derselben Typen in diesen verwandten Gebieten ist nicht zufällig; sie findet ihre beste Erklärung in der Werner'schen Theorie.

Der Charakter des mit dem Metallatom verbundenen Säurerestes kommt bei der Anzahl der aufnehmbaren Pyridinmoleküle sicher in Betracht, doch ist ein Massstab nicht zu geben wegen der beim gleichen Säurerest wechselnden Verhältnisse.

Das Metallatom selbst fällt mit seinem Energiegehalte in's Gewicht.

Bestimmend muss die Grösse der eintretenden Molekülkomplexe sein. Für Pyridin ist der Grenzwert „6", für Chinolin „4".

Auf diese Untersuchungen fussend habe ich es nun unternommen, einige Kobalt-, Nickel- und Cadmiumsalze mit den Säureresten SO_4, Cl_2, Br_2 und J_2 nach der Richtung zu untersuchen, wie viele Moleküle Camphidin $C_{10}H_{19}N$ und Hexamethylentetramin $(CH_2)_6N_4$ = Urotropin in diese Metallsalze an Stelle der Kristallwassermoleküle eingelagert werden können.

Zunächst liess ich geringe Mengen von Camphidin (weniger als 2 Moleküle) auf die einzelnen Salze einwirken. Es blieb deshalb ein Teil des vorhandenen Kristallwassers in dem neuen Körper zurück. Die so erhaltenen Salze hatten die Zusammensetzung $NiSO_4 + 1$ Camph. $+ 3H_2O$ und $CoSO_4 + 2$ Camphidin $+ 2H_2O$, $NiCl_2 + 1$ Camph. $+ 1H_2O$ und das letzterem in der Zusammensetzung gleiche $CoCl_2 + 1$ Camph.

$+ 1 H_2O$. Hingegen bildete das wasserhaltige $CdCl_2$ bei der Behandlung mit Camphidin sofort einen wasserfreien Körper von der Formel $CdCl_2 + 1$ Camphidin. Sonderbar ist hiebei das Verhalten von $NiSO_4$ und $CoSO_4$. Das erstere bildet ein Salz mit 1 Mol Camphidin, Einlagerung und 3 Mol H_2O, das zweite lagert 2 Camphidin ein neben zwei Mol H_2O. Doch lässt sich dieses eigentümliche Verhalten des Kobaltsalzes auch sonst beobachten, denn auch Reitzenstein fand ein Salz $CoCl_2 + 4$ Chinolin, während das identische Salz des Nickels fehlt. Eine grössere Anlagerung als 2 Mol Camphidin war auf diese Weise nicht zu erreichen, auch im wasserfreien Zustande bilden sich nur Salze, soweit die Sulfate zunächst in Betracht kommen, von der allgemeinen Formel:

$$Më SO_4 + 2 \text{ Camph.}$$

Die gleiche allgemeine Formel gilt für die betrachteten Halogensalze, denn auch hier wurden bei der Anwendung von grösseren Mengen Camphidin auf das Molekül des einzelnen Salzes nur 2 Mol Camphidin eingelagert. Die so erhaltenen Salze sind folgende: $CoCl_2 + 2$ Camph., $CoJ_2 + 2$ Camph., $CoBr_2 + 2$ Camph. $NiCl_2 + 2$ Camph., $NiJ_2 + 2$ Camph., $NiBr_2 + 2$ Camph. und schliesslich noch

$CoCl_2 + 2$ Camph. und $CdBr_2 + 2$ Camph.

Die allgemeine Formel ist somit

$$Më Cl_2 (Br_2, J_2) + 2 \text{ Camph.}$$

Alle diese Salze wurden aus Lösungen erhalten und zwar wurden die Salze mit ihrem Kristallwassergehalte gelöst. Als ich $CoCl_2$ entwässerte, es in absolutem Alkohol löste und in gleicher Lösung Camphidin hinzugab, lagerten sich 4 Mol Camphidin ein. Von den übrigen Halogensalzen im entwässerten Zustande Salze von der allgemeinen Formel $Më Cl_2 + 4$ Camph. zu erhalten gelang mir trotz mannigfacher Änderungen in der versuchten Darstellungsmethode nicht. Salze mit einem höheren Gehalt an Camphidin erhielt ich überhaupt nicht, so dass 4 Mol Camphidin-Anlagerung die höchstmögliche ist.

Eigentümlich war die im Laufe der Untersuchung zufällig gemachte Beobachtung, dass ein Einwirken von Camphidin auf die wasserhaltigen Metallsalze bereits stattfindet, wenn diese Körper nur mit einander in Berührung kommen. Auf Grund dieser beim wasserhaltigen Kobaltchlorid gemachten Beobachtungen untersuchte ich nach dieser Richtung sofort alle obigen Halogensalze. Bei den Kobalt- und Nickelhalogenverbindungen findet diese Einwirkung sicher statt, bei genügender Menge von Camphidin erhält man jeweils Salze mit 2 Mol Camphidin-Anlagerung, das Wasser dagegen ist vollständig entfernt. Für die Nickel- und Kobaltsalze ist es sicher anzunehmen deswegen, weil beim Zusammenreiben der abgewogenen Gewichtsmassen auch bei einem Überschuss von Camphidin die Verbrennung immer das gleiche Resultat liefert, weil ferner eine Farbenveränderung zu beobachten ist und auch ein Zähflüssigwerden, was auf den verdrängten Wassergehalt zurückzuführen ist. Für die Cadmiumverbindungen will ich dieses nicht behaupten, da die Resultate der gemachten Verbrennungen zu schwankend sind, auch eine Farbenveränderung — es ist dies ja selbstverständlich — und ein Zähflüssigwerden nicht zu verzeichnen ist. Ein sicheres Resultat erhält man erst nach dem Behandeln des Gemenges mit Äther bei den Cadmiumsalzen. Es findet wahrscheinlich erst hierbei die vollständige Einwirkung statt. Bei den Sulfaten dieser Salze findet eine solche Wirkung nicht statt.

Nicht so sicher lässt sich die gleiche Einwirkung nachweisen zwischen den Halogensalzen und Urotropin. Man erhält zwar beim Zusammenreiben dieser Körper ungefähr den gleichen Farbenton, wie ihn die Metallurotropinverbindung zeigte, die beim Einwirken der Metallsalzlösung und des Urotropins, in Methylalkohol gelöst, aufeinander erhalten wurde. Die auf letztere Weise dargestellten Salze hatten eine allgemeine Formel Mē Cl_2 + 2 Urotropin. Behandelte man nun das Gemenge der grösseren Sicherheit halber mit Wasser, so

trat eine Farbenänderung ein, das Molekül des Körpers hatte neben 2 Mol Urotropinanlagerung noch 2 Mol H_2O, welche beim Trocknen verschwanden, wobei auch die alte Färbung wieder erschien. War vorher auch der Körper kristallisiert, beim Entfernen des Wassers zerfielen die Kristalle.

Die wasserhaltigen Sulfate von Kobalt und Nickel zeigten beim Zusammenreiben mit Urotropin keine gegenseitige Einwirkung. Erst beim Lösen des Gemenges fand eine solche statt. Es wurden so aber die gleichen Salze erhalten, wie beim Einwirken dieser Körper im gelösten Zustande aufeinander. Die so erhaltenen Salze hatten den Typus:

$$Mē\,SO_4 + 3\ \text{Urotropin} + 1\,H_2O.$$

Dieses eine Molekül Wasser entwich beim Trocknen, dabei trat nur eine ganz schwache Farbenänderung ein. Dagegen ist eigentümlich das Verhalten des seines Moleküles Kristallwassers befreiten $CoSO_4 + 3$ Urotr., wenn man es längere Zeit an feuchter Luft stehen lässt. Ich liess nämlich dieses Salz 24 Stunden offen stehen, nach dieser Zeit hatte es eine Rosafärbung angenommen und enthielt 3 Mol Wasser. Beim Trocknen verschwand dieser Wassergehalt wieder, die blaue Farbe kehrte zurück. Dieses eigentümliche Verhalten trat bei jedmaligem Versuche immer wieder zu Tage. Mehr als 3 Moleküle Urotropin in das Molekül des Salzes einzulagern gelang auch im wasserfreien Zustande nicht.

Ziehe ich aus diesen Beobachtungen das Endergebnis, so erhalte ich folgendes:

1. Wie bei den Ammoniaksalzen ein enger Zusammenhang in der Zahl der eingelagerten Moleküle NH_3 nicht zu verkennen ist, so auch bei den Camphidin- und Urotropinsalzen. Auch hier kehren allgemeine Typen wieder, wie z. B. $Co\,Cl_2 + 2$ Camph., $Co\,J_2 + 2$ Camph., Ni Cl2 + 2 Camph.

2. Für die Zahl der eintretenden Moleküle ist sicherlich mitbestimmend die Grösse des Moleküles.

Für Camphidin ist der Grenzwert 4, erhalten bei

$$Co\,Cl_2 + 4\ \text{Camph.}$$

Für Urotropin ist der Grenzwert 3, gefunden bei $Co\,SO_4 + 3$ Urotr.

3. Der Säurerest kommt nicht bloss bei der Anzahl der aufzunehmenden Moleküle in Betracht, sondern auch bei der Art der Aufnahme selbst. Bei den Hologensalzen findet eine direkte Verdrängung des Molekularwassers durch Camphidin und Urotropin statt, während bei den Sulfaten und bei den beiden erwähnten Nitraten gar keine oder nur eine geringe Wasserverdrängung beim innigen Zusammenmengen stattfand.

In dem zweiten kleineren Teile vorliegender Arbeit suchte ich folgend einer späteren Arbeit Reitzensteins[1]) über organische Salze und ihre Kuppelung mit Ammoniak und ähnlichen Körpern die Einwirkung von Camphidin, Pyridin und Urotropin auf die camphersauren Salze von Kobalt, Nickel und Cadmium zu ergründen. Zu diesem Zwecke waren erst das betr. Kobalt- und Cadmiumsalz neu herzustellen. Das camphersaure Nickel war bereits von Männing dargestellt, aber nicht näher beschrieben, vor allem nicht, ob dieses Salz Kristallwasser enthalten würde. Die Untersuchung ergab das Fehlen desselben. Das camphersaure Cadminm liess sich auf gleiche Art wie das Nickelsalz darstellen durch Einwirken des Hydroxydes und der Säure aufeinander. Die Darstellung des Kobaltsalzes gelang durch Eintragen von Kobaltcarbonat in gelöste Camphersäure, die auf dem Wasserbade erhitzt wurde.

Die Einlagerung resp. Anlagerung von Pyridin war leicht durch blosses Kochen dieser Salze mit Pyridin herbeizuführen. Die Körper waren im Pyridin gelöst und wurden durch Äther aus ihren Lösungen ausgefällt. Die Salze zeigten den allgemeinen Typus:

$$Mē\,C_{10}H_{14}O_4 + 2\ \text{Pyridin.}\ (C_5H_5N).$$

Bei den Versuchen, Camphidin an das Molekül dieser Salze zu knüpfen, wurde zuerst $Ni\,C_{10}H_{14}O_4 + 2$ Pyr.

---

[1]) Z. f. anorg. Ch. XXXII. 298–318.

in Pyridinlösung und Camphidin in Pyridinlösung längere Zeit gekocht, um hiebei ein Verdrängen des Pyridins durch Camphidin herbeizuführen; es fand jedoch ein solches nicht statt. Da sich Camphidin in den gewöhnlich üblichen Lösungsmitteln nicht löst, so wurde die Anlagerung folgendermassen herbeigeführt. Die Karbonate von Co, bezw. Ni oder Cd wurden mit Camphersäure durch Zusammenreiben mit der letzteren innig gemengt, mit Wasser aufgeschlemmt, auf dem Wasserbade das Ganze erhitzt und sodann nach und nach die berechnete Menge Camphersäure in Wasser gelöst hinzugegeben. Bei dem Ersatz des Kohlensäureradikales durch das Radikal der Camphersäure wurde ein Molekül Camphidin mit eingelagert.

Die allgemeine Formel dieser Salze ist:

$$Mē\ C_{10}\ H_{14}\ O_4 + 1\ C_{10}\ H_{19}\ N\ (Camph.).$$

Auf gleiche Weise wurden diese camphersauren Salze mit Urotropin verknüpft. Die allgemeine Zusammensetzung war:

$$Mē\ C_{10}\ H_{14}\ O_4 + (C\ H_2)_6\ N_4.$$

Diese so erhaltenen Salze sollen nur einen kleinen Beitrag zur Zahl der ähnlichen schon dargestellten Verbindungen liefern. Es scheint auch hier die Behauptung, dass bei den Einlagerungen die Grösse des Moleküles von Einfluss auf die Menge der eingelagerten Moleküle ist, ihre Bestätigung wieder zu finden, da bei Pyridin 2 Mol, bei Camphidin und Urotropin nur je 1 Molekül angelagert wurden.

Praktischer Teil.

I.

Camphidin $C_{10}H_{19}N$ wurde nach der von Tafel angegeben Methode dargestellt, jedoch wurden aus 150 gr angewandter Camphersäure nicht wie angegeben 22 gr, sondern 30 gr Ausbeute erhalten, indem nämlich das aus der eingeengten Lösung durch Alkali in Freiheit gesetzte Camphidin nicht mittels Wasserdampf übergetrieben, sondern direkt durch Äther ausgezogen wurde. Die dabei zu Tage tretende Gelbfärbung wurde durch Schütteln der Lösung mit reiner Tierkohle beseitigt, der Äther abgedampft und auf diese Weise eine grössere Ausbeute erzielt.

Anlagerung von Camphidin an wasserhaltige Co-, Ni- und Cd-Salze.

Bei den ersten Versuchen wurden zunächst geringere Mengen Camphidin verwendet, so dass das beim Aufbau des Moleküles obiger Salze angelagerte Wasser nur teilweise durch Camphidin ersetzt wurde. Die stattgehabten Untersuchungen zeitigten nachfolgende Resultate:

I. 5 gr Camphidin wurden in Alkohol in der Kälte gelöst und dazu 5 gr feingepulvertes $NiSO_4 + 7H_2O$ gegeben. Das Ganze wurde dann ungefähr $1^1/_2-2$ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt; die Flüssigkeit nahm allmählich eine schmutziggrüne Farbe an und aus der Lösung schied sich im Laufe des Kochens ein hellgrüner Körper in geringer Menge aus. Beim Erkalten wurde die sich abscheidende Menge grösser und setzte sich in warzenförmiger Gestalt am Rande des Gefässes fest. Es wurde abfiltriert, das Filtrat zeigte eine braune Farbe, während der zurückbleibende Körper von hellgrüner Farbe ohne Kristallstruktur war. Er wurde mit

Alkohol und Äther öfters nachgewaschen und schliesslich über conc. H_2SO_4 getrocknet. Die Untersuchung ergab, dass der getrocknete Körper im Molekül noch Wasser enthielt, von dem ein Teil, ungefähr 2 Mol, sich sehr leicht bei 105° entfernte, während der Rest, das 3 Mol Wasser, erst bei 130° nach längerem Erwärmen auf diese Temperatur hinwegging.

Wasserbestimmung:

Angewendete Substanzmenge		0,2164 gr
Auf 105° erhitzt nach 3 Std.	Gewicht:	0,1943 gr
	Abnahme:	0,0221 gr
Auf 130° erhitzt nach 9 Std.	Gewicht:	0,1845 gr
	Weitere Abnahme:	0,0098 gr H_2O
Gesamtverlust		0,0319 gr H_2O
		14,73 %

Stickstoffbestimmung des wasserfreien Körpers:

Angewendet: 0,1845 gr.

Gefunden bei 17° und 746 mm Druck 7,2 ccm = 4,44 % N.

Nickelbestimmung:

Angewendet: 0,1489 gr

Gefunden: 0,0644 gr $NiSO_4$,

hieraus berechnet sich der Gehalt an Ni zu 0,0245 gr Ni = 16,45 %.

Für einen Körper von der Formel $NiSO_4 + 1\,C_{10}H_{19}N + 3\,H_2O$ ergeben sich folgende Zusammensetzungen:

H_2O	= 14,74 %.	Gefunden 14,73 %.
N	= 4,56 %.	Gefunden 4,44 %.
Ni	= 16,3 %.	Gefunden 16,45 %.

Ein geringer Rückstand, der beim Einengen des Filtrats zurückblieb, dürfte nichts anderes als ein Gemenge von $NiSO_4$ + 1 Camph. + 3 Wasser und Camphidin selbst sein.

II. 3 gr $NiCl_2 + 6\,H_2O$ wurden im Alkohol gelöst und hiezu 4 gr Camphidin gegeben. Das Ganze wurde ebenfalls längere Zeit erhitzt, beim Erkalten schied sich vollständig ein hellgrünes Pulver aus, das

mit Alkohol und Äther gewaschen und über conc. H_2SO_4 getrocknet wurde. Der Körper enthielt ebenfalls Wasser, wenn auch in geringeren Mengen.

Wasserbestimmung dieses Körpers:

Angewendet:	0,1963 gr	
3 Std. erhitzt, Gewicht:	0,1905 gr	
7 Std. erhitzt, Gewicht:	0,1842 gr	
Gewichtsabnahme:	0,0121 gr	= 6,16 %.

Stickstoffbestimmung des wasserfreien Körpers:

Angewendet: 0,1842 gr

Gefunden bei 19° Temp. und 749 mm Druck 7,6 ccm N. = 4,55 %.

Nickelbestimmung:

Angewendet:	0,1341 gr
Gefunden:	0,0693 gr $NiSO_4$.
Hieraus berechnet:	0,0264 gr Ni.

Für einen Körper von der Zusammensetzung $NiCl_2$ + 1 Camph. + 1 Wasser ergeben sich nachfolgende Resultate:

H_2O =	5,98 %.	Gefunden 6,16 %
N =	4,65 %.	Gefunden 4,55 %
Ni =	19,6 %.	Gefunden 19.69 %.

III. 3 gr $CoCl_2 + 6 H_2O$ wurden mit 4 gr Camphidin in alkoholischer Lösung zusammen längere Zeit erhitzt; beim Erkalten schied sich ein graublauer Körper aus, der wie oben weiter behandelt wurde. Eine Kristallform war ebenfalls nicht zu erkennen. Das Filtrat hatte eine blaugrüne Farbe und ergab einen geringen Rückstand.

Wasserbestimmung dieses Co-Salzes:

Angewendet:	0,1776 gr	
7 Std. erhitzt, Gewicht	0,1668 gr	
Abnahme:	0,0108 gr	H_2O = 6,08 %.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet: 0,1668 gr

Gefunden bei 19,5° u. 761 mm 6,9 ccm N = 4 76 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet: 0,1297 gr
Gefunden: 0,0662 gr $CoSO_4$
Hieraus berechnet: 0,0252 gr Co.

Für 1 $CoCl_2$ + 1 Camph + 1 Wasser ergeben sich folgende Resultate:

H_2O = 5,98 %. Gefunden 6,08 %
N = 4,65 %. „ 4,76 %
Co = 19,6 %. „ 19,46 %

IV. 2,2 gr $CdCl_2 + 2H_2O$ wurden in heissem Alkohol gelöst, hiezu in Alkohollösung 3 gr Camphidin gegeben; es fiel ein weisses Pulver aus, doch waren unter dem Gemenge auch einzelne Kristalle von säulenförmiger Struktur zu erkennen. Die braungelbe Färbung des Filtrates rührte von verunreinigtem Camphidin her. Der über conc. H_2SO_4 getrocknete Körper färbte sich im Sonnenlichte etwas bräunlich und zeigte auch bei längerem Erhitzen keine besondere Gewichtsabnahme, so dass Wasser im Moleküle desselben nicht enthalten sein dürfte.

Stickstoffbestimmung dieses Körpers:

Angewendet: 0,1463 gr
Gefunden bei 19,3° u. 749 mm 5,5 ccm N = 4,26 %.

Cadmium-Bestimmung:

Angewendet: 0,1821 gr
Gefunden: 0,1130 gr $CdSO_4$, hieraus berechnen sich: 0,0609 gr Cd = 33,41 %.

Für 1 $CdCl_2$ + 1 Camph. ergeben sich:

N = 4,17 %. Gefunden 4,26 %
Cd = 33,33 %. „ 33,41 %.

V. 2,38 gr $CoCl_2 + 6H_2O$ wurden in heissem absoluten Alkohol gelöst und mit einer heissen Lösung von 6 Molekülen Camphidin (9 gr) in Alkohol versetzt. Es entstand sofort ein kornblumenblauer Niederschlag, der nach dem Erkalten filtriert, mit Äther gewaschen und getrocknet wurde. Angestellte Untersuchungen ergaben kein genaues Resultat, so dass eine bestimmte

Zusammensetzung dieses Körpers nicht festgesetzt werden konnte. Es ist wahrscheinlich $CoCl_2$ zum Teil wasserfrei, dem überschüssiges Camphidin beigemengt ist. Die Mutterlauge auf dem Wasserbade verdunstet, gibt ein lilafarbenes Produkt als Rückstand, der in heissem Benzol gelöst wurde. Aus dieser Lösung werden durch Petroläther himmelblaue kleine Kristalle abgeschieden, die mit heissem Alkohol gewaschen und getrocknet wurden. Ein Wassergehalt lässt sich bei diesem Körper nicht nachweisen.

Stickstoffbestimmung des kristallisierten Körpers:

Angewendet: 0,1472 gr

Gefunden bei 19° u. 743 mm 8,3 ccm $N = 6{,}33\,\%$.

Kobaltbestimmung:

Angewendet: 0,1723 gr

Gefunden: 0,0617 gr $CoSO$ + hieraus

berechnen sich 0,0235 gr $Co = 13{,}64\,\%$.

Es liegt demnach ein Körper von der Zusammensetzung $CoCl_2 + 2C_{10}H_{19}N$ vor, da für einen solchen der Stickstoffgehalt 6,42 % (gef. 6,33 %) und der Kobaltgehalt 13,53 % (gef. 13,64 %) beträgt.

VI. 1,3 gr entwässertes $CoCl_2$ wurden in absolutem Alkohol gelöst und hiezu 9,5 gr Camphidin ebenfalls in alkoholischer Lösung gegeben. Es fiel sofort ein graublauer Niederschlag zu Boden, der nach dem Erkalten filtriert und mit Äther gewaschen wurde. Eine bestimmte Zusammensetzung hat dieser Körper nicht, es ist unverbrauchtes Camphidin, dem $CoCl_2$ beigemengt ist. Das Filtrat, das eine blaugrüne Farbe zeigte, wurde auf dem Wasserbade eingedampft; es blieb eine grüne Masse zurück, die in heissem Benzol gelöst wurde. Aus der Lösung fielen auf Zusatz von Ligroin schwach grün gefärbte Kristalle von säulenförmiger Gestalt aus. Dieser Körper ist in Wasser sehr leicht löslich und färbt es schwach gelb. Trotz der grünen Farbe, die den Kobaltsalzen nicht eigen ist, zeigte die Boraxperle, mit einer Probe dieses Körpers geglüht, die typische Kobaltfärbung.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet: 0,1535 gr.

Gefunden bei 18° u. 746 mm 10.5 ccm N = 7.75 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet: 0,3030 gr

Gefunden: 0,0643 gr $CoSo_4$

Hieraus berechnen sich 0,0245 gr Co = 8,08 %.

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung von $CoCl_2 + 4$ Camphidin, da die Theorie einen Stickstoffgehalt von 7,55 % und einen Kobaltgehalt von 7,95 % verlangt. Grössere Mengen von Camphidin an das Molekül $CoCl_2$ anzulagern war nicht möglich. Versuche, die mit 8 und 10 Molekülen Camphidin auf 1 Mol. $CoCl_2$ angestellt wurden, zeitigten das gleiche obige Resultat.

VII. In einer Reibschale hatte ich $CoCl_2 + 6H_2O$ zerrieben und zufällig kam Camphidin in die gleiche Schale herein, dabei beobachtete ich nun, dass durch das blosse Nebeneinanderlagern dieser Körper schon eine Farbenveränderung eintrat. Auf Grund dieser Beobachtung stellte ich sofort Untersuchungen an, wie sich diese beiden Körper gegenseitig beim Zusammenreiben in der Reibschale verhalten. Bei der Voruntersuchung verwendete ich zunächst eine Messerspitze gepulvertes $CoCl_2 + 6H_2O$ und circa 4 Messerspitzen Camphidin. Beim gemeinschaftlichen Zusammenreiben begann sich die Masse sofort blau zu färben, diese Farbe wurde im Laufe einer Minute tiefblau, dabei wurde das Ganze auch zugleich zähflüssig. Als sich in der Färbung keine Veränderung mehr zeigte, wurde die zähflüssige Masse mit Äther behandelt, dann filtriert und solange mit Äther nachgewaschen, bis derselbe farblos ablief. Der Körper zeigte eine hellblaue Färbung.

1. Daraufhin wurden 1 Mol (2.38 gr) $CoCl_2 + 6H_2O$ mit 2 Mol. Camphidin (3.06 gr) zusammen verrieben. Es traten dieselben Erscheinungen zu Tage. Die sofortige Blaufärbung schritt fort bis zum intensiven Kornblumenblau. Während des Zerreibens liess sich auch ein

eigentümliches Knistern vernehmen. Als keine Farbenveränderung mehr wahrzunehmen war, wurde das Ganze mit Äther sofort in der Reibschale behandelt, abgesaugt und mit abs. Äther nachgewaschen und schliesslich auf Ton über $CaCl_2$ getrocknet. Der erhaltene Körper zeigte eine blaugraue Farbe, wie der bei Versuch III erhaltene, wie auch seine Zusammensetzung dieselbe ist. $CoCl_2 + 1$ Camph. $+ 1$ Wasser.

Wasserbestimmung:

Angewendet:	0,1478 gr	6 Std. erhitzt
Gewichtsabnahme:	0,0086 gr = 5,88 %	
	Theorie 5,98 %.	

Stickstoffbestimmung:

Angewendet:	0,1391 gr wasserfr. Substanz
Bei 18° u. 752 mm	5,7 ccm N = 4,68 %
	Theorie 4,65 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet:	0,1647 gr
Gefunden $CoSO_4$	0,0851 gr
Hieraus Co =	0,0324 gr = 19,67 %
	Theorie 19,6 %.

2. Auf die gleiche Weise wurde 1 Mol $CoCl_2 + 6\ H_2O$ mit 4 Mol Camphidin zusammengerieben. Schon beim Berühren der Körper war die Blaufärbung zu beobachten. Behandlung und Vorgänge waren dieselben wie beim vorigen Versuche. Es blieb ebenfalls ein blaugefärbter Körper zurück, ein Teil hatte sich im Äther gelöst. Zu unterst war eine schwere Flüssigkeit, es war das ausgeschiedene Kristallwasser, wie die Untersuchung ergab. In demselben war auch das überschüssige Camphidin gelöst, das beim Eindampfen ausfiel. Die Untersuchung des blaugefärbten Körpers ergab eine Zusammensetzung von $CoCl_2 + 2$ Camphidin.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet:	0,1932 gr
Gefunden bei 18° u. 754 mm	10,7 ccm N = 635 %
	Theorie = 6,42 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet: 0,1854 gr
Gefunden $CoSO_4$ = 0,0563 gr
Hieraus Co = 0,0250 gr = 13,47 %
Theorie 13,53 %.

3. 1,795 gr $CoCl_2 + 6H_2O$ wurden abgewogen und im Trockenschrank auf über 145° erhitzt und so wasserfrei gemacht, dieses wasserfreie Salz sodann mit 7,1 gr Camphidin zusammengerieben. Eine Einwirkung wie in den vorgehenden Versuchen war nicht zu beachten, es entstand vielmehr ein gleichmässig blauweiss gefärbtes Gemenge. Dieses wurde mit absolutem Alkohol behandelt, eine geringe Menge eines bläulich-weissen Körpers blieb zurück. Nach dem Abfiltrieren wurde dieser mit Äther gewaschen und getrocknet. Aus dem violett gefärbten Filtrate schied sich bei längerem Stehen ein Körper von weisser Farbe ab, es war dies Camphidin. Eine Stickstoffbestimmung des bläulich-weissen Körpers ergab bei 19,2° und 750 mm Druck 1,3 ccm N = 0,83 % Stickstoffgehalt, während die Theorie für 1 Camphidin Gehalt 4,96 % verlangt.

Es wirken also Camphidin und wasserfreies $CoCl_2$ auf diese Art und Weise nicht aufeinander ein und die Einwirkung ist nur eine blosse Verdrängung des Molekularwassers. Der geringe Gehalt 0,83 % Stickstoff in dem bläulich-weissen Körper ist vielleicht so zu erklären, dass ein Teil des wasserfreien $CoCl_2$ beim Zusammenreiben Wasser aus der Luft anzieht und so wieder etwas $CoCl_2 + 6H_2O$ entsteht, auf welches sodann das Camphidin einwirkt und der bläulich weisse Körper demnach ein Gemenge von wasserfreiem $CoCl_2$ und einem camphidinhaltigen $CoCl_2$ wäre.

4. Um zu untersuchen, ob es nicht doch gelingen könnte, beim Zusammenreiben des wasserhaltigen $CoCl_2$ mit Camphidin mehr als 2 Moleküle Camphidin dem Moleküle $CoCl_2$ anzulagern, wurden 1,19 gr $CoCl_2 + 6H_2O$ mit 5,36 gr Camphidin (7 Mol) verrieben. Das Blauwerden ging in diesem Falle viel langsamer vor sich wie früher, besonders nahm es eine sehr lange Zeit

in Anspruch, ehe eine gleichmässige Färbung beobachtet wurde. Das Ganze wurde hierauf mit absolutem Äther behandelt, filtriert, mit abs. Äther nachgewaschen, bis die zuerst blaue Flüssigkeit hell ablief und zum Schlusse auf Ton über conc H_2SO_4 getrocknet.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet: 0,1409 gr

Gefunden bei 20° u. 788 mm 8,8 ccm N = 7,03 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet: 0,1160 gr

Gefunden $CoSO_4$ = 0,0408 gr

Hieraus Co = 0,0155 gr = 13,87 %.

Der gefundene Wert für N würde auf einen Körper von der Zusammensetzung $CoCl_2$ + 3 Camphidin stimmen, für den die Theorie 7,11 % fordert, dagegen stimmt der Kobaltgehalt des Körpers nur für 2 Mol Camphidinanlagerung (2 Mol = 13,51 %, 3 Mol = 10,02 %). Es wurde deshalb der erhaltene Körper mehrere Tage unter absolutem Äther stehen gelassen, wieder wie vorher weiter behandelt und nochmals untersucht. Dabei ergab sich ein Stickstoffgehalt von 6,53 % (für 2 Mol Camphidin 6,42 %), so dass erwiesen ist, dass auf diese Weise nicht mehr als 2 Mol Camphidin für 6 Mol H_2O angelagert werden.

VIII. Zum Vergleiche für weitere Untersuchungen wurden nun 1,41 gr $CoSO_4 + 7\ H_2O$ in wenig Wasser gelöst und hiezu 5,36 gr Camphidin in absolutem Alkohol gelöst gegeben. Beim Erwärmen dieser Mischung schied sich sofort ein dunkelblauer flockiger Körper aus. Es wurde filtriert, mit Äther nachgewaschen, das auf Ton getrocknete Pulver zeigte eine blaue Farbe. Voruntersuchungen ergaben einen Gehalt an Stickstoff für eine Anlagerung von 2 oder 3 Mol Camphidin. Es wurde deshalb der Körper ebenfalls wieder längere Zeit unter Äther stehen gelassen und nach dem Trocknen nochmals untersucht. Der Körper enthält neben Camphidin in seinem Moleküle noch Kristallwasser.

Wasserbestimmung:

Angewendet	0,1733 gr
Auf 130° 6 Std. erhitzt	0,1605 gr
Abnahme:	0,0128 gr = 7,39 %.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,1605 gr
Gefunden bei 21° u. 756 mm.	8,1 ccm N = 5,71 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet	0,1843 gr
Gefunden $CoSO_4$	= 0,0580 gr
Hieraus Co	= 0,0221 gr = 11,99 %.

Die Resultate stimmen auf einen Körper von der Zusammensetzung: $CoSO_4 + 2C_{10}H_{19}N + 2H_2O$.

Theorie:	Gefunden:
H_2O = 7,44 %	7,39 %
N = 5,63 %	5,71 %
Co = 11,87 %	11,99 %.

Es wurden nun 1,41 gr $CoSO_4 + 7H_2O$ mit 5,36 gr Camphidin in der Reibschale zusammen verrieben. Die beiden Körper wirkten jedoch nicht aufeinander ein, wie die Chorsalze und Champhidin. Das Gemenge wurde mit Äther behandelt, wobei Camphidin in Lösung ging, das dann beim Verdunsten des Äthers in seiner angewendeten Gewichtsmenge fast vollständig zurückblieb. Die beim Behandeln mit Äther zurückgebliebene Masse von roter Farbe gab mit Natronkalk erhitzt keinen Geruch nach Ammoniak. Wasserhaltiges Nickelsulfat und Camphidin in der gleichen Weise behandelt, ergaben ebenfalls keine Einwirkung aufeinander, wie auch Kobalt- und Nickelsulfat ihres Wassergehaltes entzogen und mit Camphidin zusammen verrieben sich nicht an einander lagerten.

Es zeigen diese Versuche also, dass eine Einwirkung von Camphidin und wasserhaltigen schwefelsauren Salzen beim Zusammenreiben nicht stattfindet, dass demnach der Charakter der Säure eine wichtige Rolle mitspielt. Zur genaueren Ergründung dieser Tatsache wurden deshalb die übrigen Halogensalze von Ni u. Co in gleicher Weise untersucht.

IX. Wasserhaltiges $NiCl_2$ wurde mit Camphidin im Verhältnisse 1:7 Molekülen in der Reibschale zusammen verrieben. Die Vorgänge und die Behandlung sind die gleichen, wie bei Einwirkung von $CoCl_2$ und Camphidin auf einander. Der erhaltene Körper zeigte eine hellgrüne Farbe und hat nach der Untersuchung eine Zusammensetzung von $NiCl_2 + 2$ Camphidin.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,1726 gr
Gefunden bei 19°, 752 mm	9,5 ccm = 6,26 % N
	Theorie 6,42 %

Nickelbestimmung:

Angewendet	0,1448 gr
Gefunden $NiSO_4$	= 0,0520 gr
Hieraus Ni	= 0,0198 gr = 13,68 %
	Theorie 13,53 %.

NiJ_2 mit 7 Mol Camphidin in der Reibschale behandelt, ergibt ein grünlich-gelbes Pulver. Die Einwirkung der beiden Körper auf einander geht bei dem Jodsalze schon viel langsamer vor sich als bei dem Chlorsalze.

Die genauere Untersuchung weist ebenfalls auf einen Körper von der Zusammensetzung $NiJ_2 + 2C_{10}H_{19}N$ hin.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet:	0,2327 gr
Gefunden bei 18° u. 754 mm	9.5 ccm N = 4,66 %
	Theorie 4,56 %.

Nickel-Bestimmung:

Angewendet:	0,2041 gr
Gefunden $NiSO_4$	= 0,0517 gr
Hieraus Ni	= 0,0197 gr = 9,66 %
	Theorie = 9,55 %.

1 Mol wasserhaltiges $NiBr_2$ gibt beim Zusammenreiben mit 7 Mol Camphidin in der Reibschale eine allmählich grün werdende Masse. Die Zeitdauer der gegenseitigen Einwirkung ist länger als wie beim Chlorsalze, jedoch kürzer als wie der vorhergehenden Reaktion.

Nach dem Trocknen stellt das camphidinhaltige $NiBr_2$ ein schwach grün gefärbtes Pulver dar. Auch hier wurden wieder 2 Mol Camphidin eingelagert.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet: 0,1962 gr
Gefunden bei 16° u. 752 mm 8,9 ccm N = 5,24 %
Theorie 5,33 %.

Nickelbestimmung:

Angewendet: 0,2712 gr
Gefunden $NiSO^4$ = 0,0812 gr
Hieraus Ni = 0,0309 gr = 11,39 %
Theorie 11,24 %.

X. 1 Mol wasserhaltiges CoJ_2 mit 7 Mol Camphidin in gleicher Weise wie oben behandelt, ergibt nach dem Trocknen ein blaugraues Pulver. Es findet ebenfalls ein Ersatz des Molekularwassers durch 2 Mol Camphidin statt.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet: 0,2578 gr
Gefunden bei 19° u. 742 mm 10.8 ccm = 4,7 % N
Theorie = 4,56 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet: 0,1879 gr
Gefunden $CoSO_4$ = 0,0478 gr
Hieraus Co = 0,0182 gr = 9,69 %
Theorie = 9,55 %.

1 Mol wasserhaltiges $CoBr_2$ mit 7 Mol Camphidin in der Reibschale zusammen verrieben und wie vorher weiter behandelt, ergibt ebenfalls einen blau-grauen Körper, nur ist die Färbung etwas intensiver als beim Jodsalze. Auch hier findet wieder eine Anlagerung von 2 Mol Camphidin statt.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet: 0,2394 gr
Gefunden bei 20° u. 751 mm 11,4 ccm N = 5,39 % N
Theorie = 5,33 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet: 0,2163 gr
Gefunden $CoSO_4$ = 0,0646 gr
Hieraus berechnet Co 0,0246 gr = 11,37 %
Theorie 11,24 %.

XI. Um zu sehen, ob auch bei Salzen mit einer geringeren Anzahl von Molekülen Kristallwasser die gleiche Erscheinung, wie die oben beobachtete zu Tage treten würde, wurde zum Vergleiche das Cadmiumsalz $CdCl_2 + 2H_2O$ in seinem Verhalten Camphidin gegenüber untersucht. Da ich zunächst eine geringere Menge Camphidin als 2 Mol anwendete, erhielt ich ein Salz von der Zusammensetzung $CdCl_2 + 1\ C_{10}H_{19}N$.

Zu diesem Zwecke wurden 2,2 gr $CdCl_2 + 2H_2O$ in absolutem Alkohol gelöst und hiezu ebenfalls in heissem absolutem Alkohol gelöst 3 gr Camphidin gegeben. Es fiel beim Erkalten immer mehr eine weisse krümmeliche Masse aus, die unter gewöhnlichen Bedingungen getrocknet wurde.

Ein Gehalt an etwa zurückgebliebenem Kristallwasser war nicht zu beobachten.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet: 0,1463 gr
Gefunden bei 19,3° u. 749 mm 5,5 ccm N = 4,26 %.
Für $CdCl_2 + 1$ Camph. Theorie 4,17 %.

Cadmiumbestimmung:

Angewendet: 0,1821 gr
Gefunden $CdSO_4$ = 0,1130 gr
Hieraus Cd = 0,0608 gr = 33,41 %
Theorie 33.33 %.

Bei der folgenden Darstellung wurden auf 1 Mol $CdCl_2 + 2H_2O$ 3 Mol $C_{10}H_{19}N$ verwendet. Das Verfahren der Darstellung war das gleiche wie vorher. Der Körper, der hierbei erhalten wurde, hatte die Zusammensetzung $CdCl_2 + 2$ Camph.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet: 0,1768 gr.
Gefunden bei 21° u. 746 mm 9,3 ccm N = 5,88 %
Theorie 5,72 %.

Cadmiumbestimmung:

Angewendet:	0,2143 gr	
Gefunden $CdSO_4$	= 0,0930 gr	
Hieraus Cd	= 0,0501 gr	= 23,04 %
		Theorie 22,9 %.

Es wurden nun 1 Mol $CdCl_2 + 2H_2O$ u. 3 Mol Camphidin zusammen in der Reibschale etwa 1 Std. verrieben, um sicher ein vollständig gleichmässiges Gemenge zu erhalten. Das Ganze wurde sodann mit Äther weiterbehandelt, filtriert, mit Äther nachgewaschen und auf Ton über H_2SO_4 conc. getrocknet. Eine Untersuchung des Körpers ergab das Vorhandensein des gleichen Produktes, wie im vorhergehenden Falle.

Auf gleiche Weise wurden im wasserhaltigen Cadmiumbromid die Moleküle Kristallwasser durch Camphidin ersetzt und so ein Körper von der Zusammensetzung $CdBr_2 + 2$ Camph. erhalten.

Stickstoffbestimmung des camphidinhaltigen $CdBr_2$:

Angewendet:	0,2109 gr
Gefunden bei 21° u. 746 mm	9,4 ccm N = 4,98 %
	Theorie 4,85 %

Cadmiumbestimmung:

Angewendet:	0,1792 gr	
Gefunden $CdSO_4$	= 0,0641 gr	
Hieraus Cd	= 0,0345 gr	= 19,25 %
		Theorie 19,37 %.

Des weiteren wollte ich noch kurz untersuchen, ob auch andere organische stickstoffhaltige Körper vom ungefähren Molekulargewicht des Camphidins, im speziellen Falle Hexamethylentetramin in ähnlicher Weise sich den wasserhaltigen Kobalt- und Nickelsalzen gegenüber verhalten würden.

Einwirkung von Hexamethylentetramin auf wasserhaltige Co- und Ni-Salze.

I. 1 Teil $CoCl_2$ und 4 Teile Hexamethylentetramin wurden längere Zeit in einer Reibschale zusammen verrieben. Es trat sofort eine intensive Blaufärbung zu

Tage, allmählich aber wurde die Masse wieder heller. Das Ganze wurde sodann mit Wasser behandelt; es löste sich alles auf. Die Flüssigkeit war rosa gefärbt, aus ihr schieden sich bei längerem Stehen grössere Kristalle von Rosa-Färbung ab. Die Kristalle über conc. H_2SO_4 im Exsiccator getrocknet, erhielten eine schöne tiefblaue Farbe. Deshalb wurden die zuerst ausgefallenen Kristalle nur zwischen starken Lagen Filtrierpapier getrocknet.

Wasserbestimmung der rosa-gefärbten Kristalle:

Angewendet 0,2554 gr.

Schon nach einer halben Stunde Trocknen im Vacuumexsiccator war eine Blaufärbung zu beobachten.

Nach 7stündigem Trocknen 0,2312 gr
Abnahme 0,0242 gr = 9,47 %.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet 0,1796 gr
Gefunden bei 25° u. 753 mm 38,9 ccm N = 24,5 %.

Stickstoffbestimmung des blau gefärbten Körpers, erhalten durch Trocknen über conc. H_2SO_4.

Angewendet 0,0924 gr
Gefunden bei 23° u. 742 mm 22,8 ccm = 27,15 %.

Co Bestimmung:

Angewendet 0,1917 gr
Gefunden $CoSO_4$ = 0,0432 gr
Hieraus Co = 0,0279 gr = 14,57 %.

Vergleichen wir diese Zahlen, so müssen wir zur Annahme gelangen, dass der blaue Körper aus dem rosa gefärbten Körper entsteht durch Abgabe des in ihm noch vorhandenen Kristallwassers. Dem blauen Körper ist die Formel $CoCl_2 + 2(CH_2)_6N_4$ zuzuschreiben. Nach der Theorie hat dieser 27,3 % Gehalt an Stickstoff und 14,4 % Kobalt.

Für den rosa gefärbten Körper dürfte die Formel $CoCl_2 + 2(CH_2)_6N_4 + 2H_2O$ in Betracht kommen. Ein solcher hätte zwar nur 8,07 % Wassergehalt und

25,11 % Stickstoffgehalt. Die beiden gefundenen höheren Werte, besonders der höhere Wassergehalt, dürften dem Umstande zuzuschreiben sein, dass der Körper nicht vollständig trocken war, woran die Art des Trocknens schuld ist.

Da das Hexamethylentetramin oder Urotropin sich in Methylalkohol löst, wurde 1 Mol $Co\,Cl_2 + 6\,H_2O$ in Alkohol gelöst und hiezu 4 Mol Urotropin in Methylalkohol gelöst gegeben. Das Ganze wurde längere Zeit zusammen erhitzt. Beim Erkalten schied sich zunächst ein blauer amorpher Körper aus. Nach dem Abfiltrieren dieser ausgeschiedenen Masse fiel beim langsamen Verdunsten des Filtrates aus demselben nochmals ein blauer Körper in kleinen Kristallen aus. Die beiden Körper wurden über H_2SO_4 conc. getrocknet.

Untersuchung des amorphen Körpers.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet 0,1053 gr

Gefunden N bei 22° u. 750 mm 25,6 ccm = 27,18 %.

Stickstoffbestimmung des kristallisierten Körpers:

Angewendet 0,1117 gr

Gefunden bei 21° u. 747 mm 27,1 ccm N = 27,15 %

Kobaltbestimmung desselben Körpers:

Angewendet 0,2179 gr
Gefunden $CoSO_4$ = 0,0837 gr
Hieraus Co = 0,0319 gr = 14,64 %.

Diese Zahlen stimmen für beide Körper, sowohl den amorphen als auch den kristallisierten auf eine Zusammensetzung $Co\,Cl_2 + 2\,(CH_2)_6\,N_4$, so dass auf obige Art der Behandlung hin nur dieser Körper entsteht. Die Verschiedenheiten gegenüber dem in voriger Reaktion gefundenen dürften in der Art der Darstellung ihren Ursprung haben.

Ebenso wie das Kobaltsalz $Co\,Cl_2 + 2\,(CH_2)_6\,N_4 + 2\,H_2O$ wurde auch das entsprechende Nickelsalz dargestellt. Die Lösung zeigte eine grüne Farbe und

aus ihr schied sich bei längerem Stehenlassen ein hellgrüner kristallisierter Körper aus. Derselbe wurde ebenfalls zwischen dichten Lagen Filtrierpapier getrocknet. Beim Trocknen über conc. H_2SO_4 im Vacuumexsiccator verlor er Wasser und erhielt dadurch eine graugrüne Farbe. Längere Zeit an der Luft stehend zieht er aus dieser wieder Wasser an und erhält wieder mehr eine grüne Farbe.

Wasserbestimmung des grün gefärbten Körpers:

Angewendet	0,3047 gr
Nach 6stündigem Trocknen	0,2796 gr
Abnahme	0,0251 gr = 8,43 %.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,1032 gr
Gefunden bei 22° u. 754 mm	22,85 ccm N = 24,87 %.

Stickstoffbestimmung des grau-grünen Körpers:

Angewendet	0,1139 gr
Gefunden bei 19° u. 746 mm	27,4 ccm N = 27,15 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet	0,1972 gr
Gefunden $NiSO_4$	= 0,0738 gr
Hieraus Ni	= 0,0281 gr = 14,26.

Es ist also auch hier der grau-grüne Körper das entwässerte Produkt des grüngefärbten. Für den wasserhaltigen Körper verlangt die Theorie einen Gehalt von 8,07 % Wasser und 25,11 % N, für den wasserfreien 27,3 % Stickstoff und 14,4 % Nickel.

II. Die zwei folgenden Untersuchungen sollten dartun, wie sich das wasserhaltige Nickel- resp. Kobaltsulfat beim Zusammenreiben mit Urotropin verhalten würden. Es fand hier nur eine geringe Einwirkung statt, die innigere Vereinigung wurde erst durch das Behandeln mit Wasser herbeigeführt.

1 Mol schwefelsaures wasserhaltiges Co wurde mit über 4 Mol Urotropin in der Reibschale zusammen verrieben, das Ganze sodann mit Wasser behandelt, wobei

alles in Lösung ging. Nach längerem Stehen fiel aus der Lösung ein violett gefärbter Körper aus ohne Kristallform. Beim Trocknen über H_2SO_4 conc. verlor das Salz 1 Mol Wasser.

Wasserbestimmung:

Angewendet	0,3176 gr
Nach mehrstündigem Trocknen	0,3082 gr
	Abnahme 2,96 %.

Eine Farbenveränderung trat nicht ein; es war dieses das Salz, das nach 24stündigem Liegen an der Luft 2 Mol. Wasser aufnahm und sich rosa färbte. Beim Trocknen verschwindet Farbe und Wassergehalt wieder.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,0897 gr
Gefunden bei 18° u. 752 mm	22,1 ccm N = 28,16 %.

Stickstoffbestimmung des entwässerten Salzes:

Angewendet	0,1017 gr
Gefunden bei 19° u. 748 mm	26,2 ccm = 29,13 % N.

Kobaltbestimmung:

Angewendet	0,1643 gr
Gefunden $CoSO_4$	= 0,0436 gr
Hieraus Co	= 0,0166 gr = 10,13.

Die Zahlen stimmen auf einen Körper von der Zusammensetzung $CoSO_4 + 3(CH_2)_6N_4 + 1H_2O$.

Theoretische Werte für den wasserhaltigen Körper:
Wasser 3,04 % (gefunden 2,96 %) N = 28,33 (28,16).

Wasserfreier Körper:
Stickstoff 29,22 (29,13), Kobalt 10,26 (10,13).

Ebenso wurde das gleiche Nickelsalz gefunden. Aus der grünen Lösung fiel ein hellgrün gefärbter Körper aus.

Wasserbestimmung:

Angewendet	0,3316 gr
Nach mehrstündigem Trocknen	0,3221 gr
	Abnahme 0,0095 gr = 2,87 %

Stickstoffbestimmung des wasserhaltigen Körpers:

Angewendet 0,1231 gr
Gefunden bei 20° u. 742 mm 31,1 ccm = 28,19 %.

Stickstoffbestimmung des wasserfreien Körpers:

Angewendet 0,1089 gr
Gefunden bei 19° u. 742 mm 28,2 ccm = 29,02 %.

Nickelbestimmung:

Angewendet 0,2764 gr
Gefunden $NiSO_4$ = 0,0733 gr
Hieraus Ni = 0,0279 gr = 10,11 %.

Theoretische Werte für $NiSO_4 + 3(CH_2)_6N_4 + 1H_2O$.

Wasserhaltig:

Wasser = 3,04 % (gef. 2,87 %) N = 28,33 % (28,19 %).

Wasserfrei:

N = 29,13 % (29,02 %) Ni = 10,26 % 10,11 %).

Zum Schlusse wollte ich noch die Einwirkung des Urotropins auf wasserhaltige salpetersaure Salze kennen lernen. Zu dem Zwecke wurde 1 Mol $Co(NO_3)_2 + 6H_2O$ mit 4 Mol Hexamethylentetramin in der Reibschale zusammen verrieben. Ich erhielt so eine rosa gefärbte Mischung; dieselbe wurde mit Wasser behandelt und die Lösung erhitzt. Aus der erhitzten Lösung schied sich eine geringe Menge eines blau-grün gefärbten Körpers ab, der nicht weiter untersucht wurde. Es wurde filtriert und aus der rosa gefärbten Lösung schieden sich beim Einengen derselben sehr schön rosa gefärbte Krystalle aus. Ein Wassergehalt ist bei dem Körper nicht zu beobachten.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet 0,1439 gr
Gefunden bei 22° u. 748 mm 2,22 ccm N = 17,22 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet	0,2641 gr	
Gefunden $CoSO_4$	= 0,1248 gr	
Hieraus Co	= 0,0474 gr	= 18,34 %.

Es liegt ein Körper von der Zusammensetzung $Co(NO_3)_2 + 1$ Urotr. vor. Theorie: N = 17,34 %, Co = 18,27 %.

Auf gleiche Weise wurde das entsprechende Nickelsalz erhalten. Aus der hellgrün gefärbten Lösung schieden sich kleine hellgrün gefärbte Kristalle ab.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,1673 gr	
Gefunden bei 23° u. 753 mm	26,2 ccm	= 17,48 %.
Für 1 $(CH_2)_6 N_4$ Anlagerung	Theorie	17,34 %.

Nickelbestimmung:

Angewendet	0,2155 gr	
Gefunden $NiSO_4$	= 0,1043 gr	
Hieraus Ni	= 0,0397 gr	= 18,42 %
	Theorie	18,34 %.

Praktischer Teil.

II.

Über die Darstellung camphersaurer Ni-, Co- und Cd-Salze und deren Verknüpfung mit Pyridin, Camphidin und Urotropin.

Darstellung des camphersauren Nickels $NiC_{10}H_{14}O_4$.

(Am. chem. Journ. V. 10. Männing 233 ff.)

$NiSO_4 + 7H_2O$ wurde mit der berechneten Menge KOH versetzt, das so erhaltene $Ni(OH)_2$ solange decantiert, bis es nicht mehr alkalisch reagierte, mit etwas Wasser dann aufgeschlemmt, in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade erwärmt, hiezu die berechnete Menge Camphersäure gegeben und das Ganze auf dem Wasserbade eingedampft. Von der Mutterlauge wurde abfiltriert, das Salz mit Alkohol angerieben, um die überschüssige Camphersäure zu vertreiben, wieder von der Flüssigkeit abfiltriert und noch zum Schlusse mit Äther nachgewaschen.

Da weiter keine Angaben dort über die Zusammensetzung des Salzes gegeben sind, besonders nicht darüber, ob das Salz Kristallwasser enthalte, wurde es zunächst nach dieser Richtung hin untersucht. Das Salz selbst zeigt eine hellgrüne Färbung.

Wasserbestimmung:

Angewendet	1,1755 gr
Gewichtsabnahme nach $2^1/_2$ Std.	0,0082 gr
„ nach weiteren 3 Std.	0,0012 gr.

Von da ab blieb das Gewicht konstant. Die Gesamtgewichtsabnahme beträgt also 0,0094 gr. Bei Vorhandensein nur eines Moleküles Kristallwasser müsste die Gewichtsabnahme 0,0769 gr betragen. Das Salz hat also die Formel $NiC_{10}H_{14}O_4$.

Nickelbestimmung:

Angewendet	0,3746 gr	
Gefunden $NiSO_4$	= 0,2253 gr	
Hieraus Ni	= 0,0864 gr	= 23,07 %
	Theorie	22,96 %.

Camphersaures Kobalt.

Da sich Kobaltohydroxyd, das zur Darstellung des camphersauren Kobalts nach voriger Methode notwendig wäre, sehr leicht an der Luft oxydiert, so wurde das camphersaure Kobalt nach folgender Methode dargestellt:

Camphersäure wird auf dem Wasserbade in der eben notwendigen Wassermenge (Verhältnis 1:12) gelöst und zu dieser Lösung die berechnete Menge $CoCO_3$ allmählich hinzugegeben. Es entweicht die Kohlensäure und camphersaures Kobalt bildet sich. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade eingedampft, es bildet sich hiebei ein flockiger Niederschlag von dunkelvioletter Farbe. Nach einiger Zeit wird dann der Niederschlag abfiltriert, mit Alkohol langsam nachgewaschen zur Entfernung überschüssiger Camphersäure und schliesslich mit Äther mehrere Male abgesaugt. Der getrocknete Körper zeigt eine dunkelviolette Farbe. Ein Wassergehalt ist auch bei diesem Salze nicht vorhanden.

Kobaltbestimmung:

Angewendet	0,2917 gr	
Gefunden $CoSO_4$	= 0,1771 gr	
Hieraus Co	= 0,0674 gr	= 23,11 %

Das Salz $CoC_{10}H_{14}O_4$ enthält theoretisch 22,96 % Co.

Das camphersaure Cadmium wurde wieder nach der gleichen Methode wie das camphersaure Nickel dargestellt, indem zu dem frisch gefällten Cadmiumhydroxyd die berechnete Menge Camphersäure hinzugegeben wurde. Die weitere Behandlung war die gleiche, wie beim Nickelsalz. Das erhaltene Salz zeigt eine rein weisse Farbe.

Oadmiumbestimmung:

Angewendet	0,2814 gr	
Gefunden $CdSO_4$	= 0,1894 gr	
Hieraus Cd	= 0,1020 gr	= 36,27 %
$CdC_{10}H_{14}O_4$ verlangt theoretisch		36,13 %.

Kuppelung der camphersauren Salze mit Pyridin.

1 Mol Ni $C_{10} H_{14} O_4$ wurde im Überschuss von Pyridin (10 Mol) mit Rückflusskühler eine halbe Stunde erhitzt, es entstand dabei eine dunkelgrüne Lösung. Dieselbe wurde nach dem Abkühlen mit Äther im Überschuss versetzt, wodurch ein hellgrüner Niederschlag zu Boden fiel. Es wurde abfiltriert, der erhaltene Körper mit Äther nachgewaschen, auf Tonteller gebracht und zunächst versucht, ihn über Pyridin im Exsiccator zu trocknen. Dabei wurde aber die Masse zähflüssig, sei es, dass sie Pyridin an sich zog und sich darin löste, sei es, dass sie aus ihrem Molekül Pyridin abgab und dieses die auftretende Zähflüssigkeit bewirkte. Deshalb wurde die Masse über Ca Cl_2 getrocknet; auch hier blieb sie noch längere Zeit zähflüssig, um dann allmählich in eine feste Masse von kleinblätteriger Struktur überzugehen. Die Farbe des Körpers wurde dabei dunkelgrün und ein deutlicher Geruch nach Pyridin ist an der Masse zu beobachten. Beim Erhitzen auf dem Platinblech blähte sich die Substanz gewaltig auf.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,2543 gr
Gefunden bei 20° u. 745 mm	15,6 ccm N = 6,86 % N.

Nickelbestimmung:

Angewendet	0,2791 gr
Gefunden $NiSO_4$	= 0,1055 gr
Hieraus Ni	= 0,0401 gr = 14,35 %.

Es liegt demnach ein Körper von der Zusammensetzung Ni $C_{10} H_{14} O_4$ + 2 $C_5 H_5 N$ vor. Für einen solchen ist der Stickstoffgehalt 6,74 %, der Nickelgehalt 14,22 %.

Auf die gleiche Weise wie das Salz Ni $C_{10} H_{14} O_4$ + 2 $C_5 H_5 N$ wurde das camphersaure Kobalt mit Pyridin verknüpft. Der grössere Teil des erhaltenen Körpers von hellvioletter Farbe wurde sofort über Co Cl_2

zu trocknen versucht. Aber auch hier wurde die Masse anfangs wieder zähflüssig, um erst nach einiger Zeit in den festen Zustand überzugehen, wobei eine dunklere Färbung eintrat. Einen Teil des mit Äther öfters nachgewaschenen Körpers benutzte ich sofort zur Stickstoffbestimmung, um eine Erklärung für dieses Flüssigwerden beim Trocknen zu finden.

Stickstoffbestimmung des nur mit Äther gewaschenen Körpers:

Angewendet	0,1759 gr	
Gefunden bei 16° u. 748 mm	12 ccm N	= 7,83 %
Für 2 Mol Pyridin-Anlagerung		6,74 %
Für 3 Mol „ „		8,5 %.

Es liegt also ein Stickstoffgehalt für eine Anlagerung zwischen 2 u. 3 Mol Pyridin vor. Wahrscheinlich wird beim Ausfällen des Körpers Pyridin mitgerissen und dieses dann beim Trocknen des Körpers frei, worauf die Erscheinung der Zähflüssigkeit zurückzuführen sein dürfte.

Stickstoffbestimmung des über $CaCl_2$ getrockneten Körpers:

Angewendet	0,2117 gr	
Gefunden bei 18° u 749 mm	12,7 ccm N	= 6,83 %
Für $CoC_{10}H_{14}O_4 + 2C_5H_5N$ theoretisch N		= 6,74 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet	0,1937 gr	
Gefunden $CoSO_4$	= 0,0730 gr	
Hieraus Co	= 0,0278 gr	= 14,37 %
	Theoretisch Co	= 14,22 %.

Schliesslich wurde auf gleiche Weise das camphersaure Cadmium mit Pyridin verbunden, beim Hinzufügen von Äther zur hellen Lösung fiel ein weisser Körper aus. Derselbe wurde ebenfalls über $CaCl_2$ getrocknet. Ein Zähflüssigwerden war aber in diesem Falle nicht zu beobachten.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet 0,1547 gr
Gefunden bei 20° u. 750 mm 8,2 ccm N = 6,16 %
Für ein Salz $CdC_{10}H_{14}O_4 + 2C_5H_5N$
beträgt die theoretische Stickstoffmenge 5,98 %.

Cadmiumbestimmung:

Angewendet 0,1741 gr
Gefunden $CdSO_4$ = 0,0871 gr
Hieraus Cd = 0,0419 gr = 24,08 %
Theoretischer Cd-Gehalt = 23,93 %.

Anlagerung von Camphidin an obige campher-sauere Salze.

Um diese Anlagerung herbeizuführen, wurde 1 Mol $NiC_{10}H_{14}O_4 + 2C_5H_5N$ eben in Pyridin aufgelöst und unter Erwärmen hiezu Camphidin ebenfalls in Pyridin gelöst gegeben. Das Gemenge wurde sodann längere Zeit unter dem Rückflusskühler gekocht. Beim Erkalten der Lösung schied sich kein Körper aus, jedoch beim Hinzufügen von Äther fiel eine hellgrün gefärbte Masse zu Boden, die mit Äther nachgewaschen und getrocknet wurde.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet 0,2917 gr
Gefunden bei 21° u 758 mm 17,6 ccm = 6,84 % N.

Eine Anlagerung von 1 Mol Camphidin an das camphersaure Ni verlangt einen Stickstoffgehalt von 3,44 %, eine solche von 2 Mol 4,92 %. Die Zahl 6,84 % N stimmt dagegen auf einen Körper von der Formel $NiC_{10}H_{14}O_4$ + 2 Pyridin. Es hat also bei dieser Art der Darstellung keine Anlagerung von Camphidin stattgefunden.

Mit Hilfe von anderen Lösungsmitteln eine Anlagerung herbeizuführen ist nicht möglich, da das camphersaure Nickel in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Amylalkohol etc. unlöslich ist, in Eisessig

löst es sich unter Zersetzung nach Nickelacetat und Camphersäure.

Es wurden daher 1 Mol $NiCO_3$ mit über 2 Mol Camphidin in der Reibschale gemeinsam verrieben und sodann mit Wasser aufgeschlemmt. Es wurde alles in eine Abdampfschale gebracht und hiezu die berechnete Menge Camphersäure in Wasser gelöst gegeben. Das Ganze wurde solange erhitzt, bis keine CO_2-Entwicklung mehr stattfand, sodann filtriert und längere Zeit mit Alkohol und Äther nachgewaschen, bis in der ablaufenden Flüssigkeit kein Camphidin mehr nachzuweisen war. Die über conc. H_2SO_4 getrocknete amorphe Masse zeigte eine hellgrüne Farbe.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,1562 gr	
Gefunden bei 17,5° u. 738 mm	4,6 ccm N	= 3,31 %

Nickelbestimmung:

Angewendet	0,1938 gr	
Gefunden Ni SO_4	= 0,0719 gr	
Hieraus Ni	= 0,0274 gr	= 14,13 %

Es liegt demnach ein Körper vor von der Zusammensetzung $Ni\,C_{10}H_{14}O_4 + 1\,C_{10}H_{19}N$, da dessen Stickstoffgehalt 3,44 % und der Ni-Gehalt 14,39 % beträgt.

Auf die gleiche Weise stellte ich auch das camphersaure Kobalt mit einer Anlagerung von 1 Mol Camphidin dar. Der Körper zeigte eine blau-graue Farbe.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,2007 gr	
Gefunden bei 22° u. 738 mm	6,4 ccm N	= 3,52 %
	Theorie	= 3,44 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet	0,1836 gr	
Gefunden Co SO_4	= 0,0701 gr	
Hieraus Co	= 0,0267 gr	= 14,55 %
	Theorie	= 14,39 %.

Der Körper hat demnach die Zusammensetzung: $Co\,C_{10}H_{14}O_4 + 1\,C_{10}H_{19}N$.

Das camphersaure Cadmium wurde ebenfalls mit 1 Mol Camphidin verbunden, dasselbe zeigte eine weisse Farbe. Formel: $Cd\,C_{10}H_{14}O_4 + 1\,C_{10}H_{19}N$.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,2663 gr	
Gefunden bei 21° u. 744 mm	7,5 ccm N	= 3,13 %
	Theorie	= 3,02 %.

Cadmiumbestimmung:

Angewendet	0,1729 gr	
Gefunden $CdSO_4$	= 0,0782 gr	
Hieraus Cd	= 0,0421 gr	= 24,35 %
	Theorie	= 24,19 %.

Weitere Versuche unter Anwendung von 4, 6 und mehr Molekülen Camphidin auf 1 Mol camphersaures Salz, um eine grössere Anlagerung von Camphidin zu erzielen, ergaben ebenfalls nur Körper von der Zusammensetzung:

$$Mē_2\,C_{10}H_{14}O_4 + 1\,C_{10}H_{19}N.$$

Verknüpfung der dargestellten camphersauren Salze mit Urotropin.

Da, wie oben erwähnt, camphersaures Nickel in Wasser und anderen Flüssigkeiten unlöslich ist, so wurde camphersaures Nickel auf ähnliche Weise wie mit Camphidin mit Urotropin zu vereinigen gesucht. Es wurde daher 1 Mol $NiCO_3$ mit 4 Mol Urotropin zusammengerieben, auf dem Wasserbade schwach erhitzt und hiezu 1 Mol Camphersäure gegeben. Während des Hinzufügens von Urotropin und des gleichzeitigen Erwärmens wurde die Masse allmählich dunkelgrün gefärbt. Es wurde solange erhitzt, bis keine Kohlensäure mehr entwich, sodann filtriert und mit Wasser und Alkohol nachgewaschen, um den Überschuss von Urotropin und Camphersäure zu entfernen. Der über conc. H_2SO_4 getrocknete Körper hatte eine hellgrüne Farbe.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,1648 gr
Gefunden bei 23° u. 752 mm	20,7 ccm N = 14 %.

Nickelbestimmung:

Angewendet	0,1832 gr
Gefunden $NiSO_4$	= 0,0719 gr
Hieraus Ni	= 0,0273 gr = 14,94 %.

Ein Körper von der Zusammensetzung $NiC_{10}H_{14}O_4 + 1(CH_2)_6N_4$ hat einen Stickstoffgehalt von 14,11 % und einen Nickelgehalt von 14,86 %.

Ebenso wurde das camphersaure Kobalt mit Hexamethylentetramin verknüpft. Bei der Darstellung desselben und während des Erhitzens war die Masse blau gefärbt. Beim Nachwaschen mit Wasser wurde die Farbe mehr violett, welche Farbe dann beim Nachwaschen mit Alkohol immer dunkler wurde. Der Körper zeigte nach dem Trocknen eine dunkelviolette Färbung. Das Filtrat von Wasser war rot, das von Alkohol blau gefärbt.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,1556 gr
Gefunden bei 19° u. 746 mm	19,3 ccm = 14,24 % N
Für $CoC_{10}H_{14}O_4 + 1CH_2)_6N_4$ Theorie	= 14,11 %.

Kobaltbestimmung:

Angewendet	0,1912 gr
Gefunden $CoSO_4$	= 0,0754 gr
Hieraus Co	= 0,0287 gr = 15,01 %
	Theorie = 14,86 %.

Zum Schlusse wurde noch das camphersaure Cadmium auf seine Vereinigungsfähigkeit mit Urotropin untersucht. Es wurde bei dieser Darstellung ein weisser Körper erhalten.

Stickstoffbestimmung:

Angewendet	0,1963 gr
Gefunden bei 19° u. 752 mm	21,2 ccm = 12,29 %
Für $CdC_{10}H_{14}O_4 + 1(CH_2)_6N_4$ Theorie	= 12,44 %.

Cadmiumbestimmung:

Angewendet	0,1729 gr	
Gefunden $CdSO_4$	0,0802 gr	
Hieraus Cd	0,0432 gr	= 24,99 %
	Therie	= 24,89 %.

Die Versuche, Urotropin in grösserer Menge anzulagern, ergaben immer nur Salze mit 1 Mol $(C_2H_2)_6N_4$ Anlagerung.

Lebenslauf.

Michael Rudolf Menz, katholisch, bayerischer Staatsangehöriger, geboren am 8. September 1880 zu Mellrichstadt, Sohn des K. Bezirksamtssekretärs Rudolf Menz in Bamberg und seiner Ehefrau Sabine, geb. Bauer, besuchte die Volksschule und das K. neue Gymnasium zu Bamberg. Nach dessen Absolvierung hörte er Vorlesungen über Philosophie am K. Lyzeum Bamberg. Im Herbste 1901 besuchte er die K. Universität Würzburg und widmete sich dem Studium der Naturwissenschaften und Chemie. Seine vorgeschriebenen Staatsexamina legte er im Herbste 1904 bezw. 1905 zu München ab. Seit dem Herbste 1906 ist er als Lehrer für Naturbeschreibung und Chemie an der Realschule zu Marktbreit a. M. tätig.